

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/085913 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02B 1/11, C08J 7/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004375

(22) 国際出願日: 2005年3月7日 (07.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-65417 2004年3月9日 (09.03.2004) JP  
特願2004-116732 2004年4月12日 (12.04.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人デュポンフィルム株式会社 (TELJIN DUPONT FILMS JAPAN LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 浅井 真人 (ASAI,Masato) [JP/JP]; 〒503-0123 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュポンフィルム株式会社内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA,Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ANTIREFLECTION FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 反射防止フィルムおよびその製造方法



(57) Abstract: A process for antireflection film production in which the refractive index of a low-refractive-index layer can be regulated even when the same coating fluid is used and which can form a layer having a lower

refractive index. The process for antireflection film production comprises applying a coating fluid comprising fine particles coated with an organic polymer, a binder resin, and a water-miscible organic solvent having a boiling point of 100°C or higher to one side of a film base and drying/curing the coating to form a low-refractive-index layer having voids. Also provided is an antireflection film which comprises a film base and a low-refractive-index layer formed on one side thereof, the low-refractive-index layer containing fine particles coated with an organic polymer, having voids, and having a refractive index of 1.10 to 1.29.

(57) 要約: 同一のコーティング液を用いながら低屈折率層の屈折率が調整でき、しかもより低屈折率の層を形成する反射防止フィルムの製造方法が提供される。フィルム基材の片面に、有機ポリマーで被覆された微粒子、バインダー樹脂および沸点100°C以上であり且つ水と混和できる有機溶剤からなる塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて空隙を有する低屈折率層を形成する反射防止フィルムの製造方法、ならびにフィルム基材およびその片面に形成された低屈折率層とからなる、該低屈折率層が、有機ポリマーで被覆された微粒子および空隙を有し、かつ屈折率が1.10～1.29の範囲にある反射防止フィルムが同様に提供される。

WO 2005/085913 A1

## 明細書

## 反射防止フィルムおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は反射防止フィルムおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ、PDPなどの表面の反射防止フィルムとしてまたデバイス内部の光学部材に貼り付けて光線透過率上昇フィルターとして好適に用いられる反射防止フィルムおよびその製造方法に関するものである。

## 背景技術

従来、反射防止機能コーティングはディスプレイを形成する基板上に直接形成されることが多かったが、近年ディスプレイのフラット化に伴い、反射防止機能を持ったフィルムをディスプレイ表面あるいはディスプレイを保護もしくはフィルター機能を目的とした前面板に貼り付けることが多くなっている。反射防止フィルムを形成する技術としては溶液をフィルム上に塗布後乾燥することを繰返して積層する湿式塗布法と、スパッタリング・蒸着等による乾式法によるものがある。前者は精度良く塗膜厚みを再現しつつ積層するのが困難であり、後者の方  
20 法は、精度は高いが真空を利用するため生産コストが高くなる、生産性が低いといった問題があった。これらの問題を解決するためには光学干渉によって反射防止機能を発現するための層の数をなるべく少なくした上で湿式塗布を行うのが有利であるが、それを実現するためには湿式塗布が可能な十分に屈折率の低い層構成材料が必要となる。

25 このような材料の例として、特開平10-182745号公報には特定構造の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルを含有する単量体組成物を重合させてなる低屈折率材料が示されている。また、特開2001-262011号公報には、含フッ素（メタ）アクリル酸エステルと、（メタ）アクリロキシ基を有す

るシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって変性されたコロイダルシリカとを特定割合で含む含フッ素硬化性塗液が、高い表面硬度を有し且つ低反射率で、各種基材表面等に使用可能であることが開示されている。また、特開2003-202406号公報には加水分解性オルガノシランの部分5 加水分解物および／または加水分解物からなるシリコーンレジンと平均粒径が5 nm～2 μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング剤組成物の硬化被膜層が反射防止フィルムに適用できることが示されている。

さらに、特開2003-292805号公報には無機系化合物と有機系化合物10 との複合微粒子を含んでなる低屈折率組成物が、該有機系化合物として分子量1,000以上のものを必須とする場合に低屈折率材料として好適に用いることができる事が示されている。しかしながら、本公報で提案されている低屈折率層は屈折率が1.3を超えるようなものしかなかった。

このようにこれまで多くの物質が低屈折率材料として検討されていたが、1層15 の塗工で十分な反射防止効果を得るに足る低い屈折率を実現できる材料、塗工方法にはまだ検討の余地が残されていた。また湿式の塗工によって空隙を有する低屈折率層を形成するようなコーティング材料は用いる溶媒の種類によって影響を受けやすく、コーティング組成物として溶媒の選択が非常に重要であるが、これまで関連する報告が無かった。

20

## 発明の開示

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、低屈折率層を形成する材料を変更することなく屈折率を調整できる反射防止フィルムの製造方法および該調整によって、従来の低屈折率層よりも低い屈折率を実現することで1層の反射25 防止膜のみによっても十分な反射防止性能を有する、反射防止フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(a) Si、Al、TiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、

(b) バインダー樹脂および

5 (c) 沸点が100°C以上であり且つ水と混和できる有機溶剤

からなる塗液をフィルム基材の少なくとも片面上に塗布し、次いで塗膜を乾燥させて空隙を有する低屈折率層を形成せしめる、ことを特徴とする、フィルム基材と低屈折率層からなる反射防止フィルムの製造方法によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

10 フィルム基材および

フィルム基材の少なくとも片面上の空隙を有する低屈折率層  
からなり、上記低屈折率層は

(a) Si、Al、TiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、および

(b) バインダー樹脂からなり、そして

屈折率が1.10～1.29の範囲にある、

ことを特徴とする、反射防止フィルムによって達成される。

20 図面の簡単な説明

図1は本発明の反射防止フィルムの層構成を説明するための概略断面図である。

図2は本発明の別の反射防止フィルムの層構成を説明するための概略断面図である。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止フィルムの層構成について、まず、図1および図2を用いて説明する。図1および図2は、本発明の反射防止フィルムの層構成を説明するた

めの概略断面図である。図1および図2中の、符号1は空隙を有する低屈折率層、符号2はフィルム基材、符号3はハードコート層を表す。すなわち、本発明の反射防止フィルムは、典型的には、空隙を有する低屈折率層1とフィルム基材2からなるか、あるいは空隙を有する低屈折率層1、ハードコート層3およびフィルム基材2からなる。なお、本発明は、これらの図1および図2の反射防止フィルムに限定されず、本発明の反射防止フィルムには、その他に他の機能層などを有するものも含まれることは以下の説明から容易に理解されよう。

次に、本発明の反射防止フィルムの製造法について先ず説明する。

本発明の製造法では、フィルム基材の少なくとも片面上に特定の組成からなる塗液を先ず塗布する。

この塗液は、(a) Si、Al、TiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、(b) バインダー樹脂および(c) 沸点が100°C以上の有機溶剤からなる。

上記無機微粒子としては、Siの酸化物から実質的になるものが好ましい。

これら無機微粒子はアルコキシドの部分加水分解物もしくは加水分解物の縮合によって形成されるものが好ましい。この場合アルコキシドとは上記元素にアルコキシ基(—OR基)が結合した物質を意味する。このときRは低級アルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基が好適である。かかる無機微粒子は一部に水酸基や、アルコキシ基を含有することが好ましい。アルコキシ基は無機微粒子と、後述の無機微粒子を改質する目的の有機ポリマーやバインダー樹脂との親和性を向上させたり、2者の間に化学結合を形成させることができる。また、有機溶剤中の該無機微粒子の分散性を向上させる作用がある。アルコキシドはその中心元素の価数に応じたアルコキシ基を有するが、本発明においてはアルコキシ基を3～4個含有するアルコキシドが好ましい。

上記無機微粒子の粒径は5～200nmの範囲にあるのが好ましい。

無機微粒子の表面を被覆する有機ポリマーとしては、例えばアルキル系ポリマ

一、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系ポリマーなどがあげられる。これらの中でも、屈折率の調整がしやすく、透明性に優れる点から、アクリル系ポリマーが好ましい。また、有機ポリマーは、少なくとも一つのポリシロキサン基を有し、かつ該  
5 ポリシロキサン基中には一つ以上のアルコキシ基を含有することが分散性などの観点から好ましい。アルコキシ基の例としては上述と同様の基である。またかかる有機ポリマーはフッ素元素を含有することが好ましい。

本発明において、上記被覆微粒子の粒径は、5～200 nmの範囲であることが好ましい。5 nm未満であると粒子の表面エネルギーが高くなるために塗液中  
10 で凝集しやすくなり、200 nmを超えると得られたコーティング膜の透明性が十分でなくなる。

バインダー樹脂（b）としては特に限定されないが、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系のポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、透明性に優れる点から、アクリル系ポリマーが好ましい。アクリル系ポリマーとしては特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのような单官能アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレートのような2官能アクリレート等のアクリル基を有するモノマーから重合されるポリマーが挙げられる。また、アクリル基を少なくとも一方の末端に持つアルキルポリマー、エーテルポリマー等や、さらにはこれらのポリマーの側鎖に反応性の官能基：例えば水酸基、  
20 カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、オキサゾリン基等を有するポリマーも好適に用いることができる。本発明においてはこれらのアクリル基を有するポリマーもアクリル系ポリマーと称することとする。これらのポリマーの中でも、後述の硬化剤との反応を考慮すると、構造の一部に水酸基を  
25

含有するアクリル系ポリマーが好ましい。

沸点が100°C以上の水と混和できる有機溶剤(c)としては、プロピレンジリコールモノメチルエーテル(PGM、沸点121°C)、プロピレングリコールモノメチルエーテルエステート(PGMA、沸点146°C)、エチレングリコールモノブチルエーテル(EGB、沸点171°C)、メチルイソブチルケトン(MIBK、沸点115°C)、酢酸イソブチル(IBAc、沸点127°C)、メチル-n-ブチルケトン(MNBK、沸点128°C)などが挙げられ、この中でもメチルイソブチルケトン、酢酸イソブチル、メチル-n-ブチルケトンが好ましく、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。トルエンやメチルエチルケトンの如き、沸点が100°Cより低かったり水と混和できない溶剤では、固体分濃度などを変更しても得られる低屈折率層の屈折率はほとんど変わらない。沸点が100°C以上、好ましくは100～150°C、さらに好ましくは100～130°Cの有機溶剤を用いると、低屈折率層を構成する固体分の組成は同じでも、固体分濃度など塗液の組成を変更することによって得られる低屈折率層の屈折率を調整できるという優れた利点がある。溶剤の沸点が下限未満では本発明における低屈折率は実現できず、上限より高い場合は、生産時ラインスピードを遅くしたり、オーブンの温度をかなり高く設定する必要があり、好ましくない。また、上記有機溶剤は、水と混和できることが必要で、ここでいう水と混和できるとは、水酸基やカルボニル基などの極性基を有することを意味し、例えば該有機溶剤に対して1重量%以上、好ましくは5重量%以上の水が均一に混合される状態をいう。低屈折率層を構成する固体分の組成を変更させること無く、屈折率を調整できる利点は、さまざまな屈折率を単一の組成で対応できることから、容易に理解される。すなわち、低屈折率層は、単に屈折率が低ければよいと言うものではなく、形成される基材フィルムの屈折率に応じてそれぞれ振幅条件を満たす最適な屈折率があるので複数の基材フィルムに対して、複数の低屈折率層を形成する材料を用意しなくても、単一の組成で最適の屈折率に近い層が得られる利点は極めて大きい。有機溶剤の沸点が100°C未満であると、コーティング後の乾燥時に急激に溶媒が揮発して均一な空隙が得られないためか、屈折率に変化は見られない。また、コー

ティング後の乾燥時、気化熱による塗液温度の低下により空気中の水分を塗液中に一度巻き込んだ後に揮発すると、溶媒と水の揮発速度の勾配が形成されことで乾燥が不均一となり、塗膜内に大きな空隙が形成されて塗膜の透明性が低くなってしまうことがあるため、水に混和できかつ混和された後の溶媒の揮発速度差

5 が小さい高沸点溶媒を用いることが必要である。

ところで、前述の通り、低屈折率層は、単に屈折率が低ければ低いほどよいわけではなく、用いられるフィルム基材の屈折率に応じて、それぞれ振幅条件を満たす最適な屈折率がある。例えばフィルム基材がポリエチレンナフタレートフィルムの場合は、前述の特開2003-292805号公報で提案されたような屈

10 折率、すなわち、屈折率1.3以上の低屈折率層でも良好な反射防止性能が得られるが、ポリエチレンテレフタレートフィルムやトリアセチルセルロースの如きフィルム基材の場合には、屈折率1.3以上の低屈折率層では良好な反射防止性能は望めない。しかしながら、本発明方法によれば、屈折率1.10～1.29の如きより低い屈折率の低屈折率層をフィルム基材の表面に形成することに成功

15 したのである。

このようなとりわけ低い屈折率を得るには、例えば、塗液中の固形分濃度を少なくしたり、水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤の割合を増やしたり、またコーティング後の乾燥の際にコーティング膜内に残りやすい有機溶剤を選択することなどが挙げられる。このような観点から、水と混和できかつ沸点が

20 100℃以上の有機溶剤は、塗液中の重量パーセントで70%以上、さらに80%以上、よりさらに90%以上、特に95%以上用いることが望ましい。これより使用量が少ない場合は乾燥時、低屈折層に空隙が形成されにくかったり、塗液中に存在するほかの溶剤の揮発時の対流によって乾燥時に低屈折率層が白濁してしまう可能性がある。また塗工時の低屈折率層を形成する固形分濃度は、0.

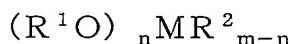
25 5～10重量%の範囲、さらに0.5～5重量%の範囲にすることで、屈折率の調整が容易に実施できるようになるので好ましい。また、より屈折率を下げる観点から、固形分成分濃度は0.5～2重量%、特に0.5～1.8重量%がさらに好ましい。この範囲以外では、得られる低屈折率層の厚みを十分な反射特性を

有するために必要な厚みにすることが困難となる。

本発明におけるフィルム基材としては、特に制限はないが、その素材としては、例えば（メタ）アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンの如きポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、

5 ポリエチレンテレフタレート（P E T）やポリエチレンナフタレート（P E N）の如きポリエステル及びこれらの共重合体あるいはこれらの（共）重合体をアミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボニル基の如き官能基で一部変性した樹脂、トリアセチルセルロース（T A C）からなるフィルムが好適である。これらのフィルム基材のうち、機械特性や透明性の点からポリエステル（P E T、P  
10 E Nおよびそれらの共重合体）フィルムおよびトリアセチルセルロース（T A C）フィルムが特に好ましい。また、低屈折率層の屈折率が1. 2 9以下の場合、特にポリエチレンテレフタレートフィルムおよびトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。フィルム基材の厚みは特に制限されないが、2 0 0  $\mu$ m以下が好ましい。2 0 0  $\mu$ mより厚い場合は剛性が強すぎて、得られた反射防止フィルム  
15 のディスプレイへの貼り付け時の取り扱いが困難となる。

本発明で用いられる上記塗液は、下記式



20 ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互に独立に炭素数1～4のアルキル基であり、MはA l、S i、T iまたはZ rであり、そしてmはMの原子価に等しい数であり、nは2～mの数である、

で表わされるアルコキシ化合物をさらに含有することが好ましい。

かかるアルコキシ化合物は、被覆微粒子を低屈折率層内に固定させる機能を有  
25 する。

上記式で示される化合物の中でも、加水分解可能な物質が好ましく、具体的にはメチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキ

シシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが好ましい。また、上記低屈折率層を形成するバインダー樹脂と被覆微粒子の表面を被覆する有機ポリマーの加水分解縮合を効率5 よく進行させるためには触媒を含有することもできる。触媒としては酸性触媒または塩基性触媒を用いることができる。酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸の如き無機酸、酢酸、クエン酸、プロピオン酸、しゅう酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸等が好適である。塩基性触媒としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミンの如き有機アミン化合物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如きアルカリ金属化合物などが好適である。

十分な加水分解を進めるために必要な塗液のエージング時間は塗液のpH、環境温湿度に依存するが、1時間以上エージングするのが好ましい。

本発明における塗液は、さらに、バインダー樹脂（b）の架橋剤を含有することができる。この架橋剤は、塗膜の乾燥時にバインダー樹脂（b）を架橋せしめて硬化させる。

かかる架橋剤としては、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物、アミノプラスチ樹脂などが挙げられ、中でも取り扱いの容易さから多官能イソシアネート系化合物が好ましい。かかる多官能イソシアネート系化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体、イソシアヌレートなどの3量体などが挙げができる。また、さらにこれら多官能イソシアネート類と多価アルコールとの反応によって生成される2個以上のイソシアネート基が残存する化合物、オキシム、ラクタム類等のブロック剤で封鎖したブロックド多官能イソシアネート化合物も挙げができる。

上記塗液のフィルム基材への塗布は、フィルム基材そのものの上に行ってもよく、フィルムの上にハードコート層を設けたものをフィルム基材としてその上に

行ってもよい。塗布はいずれの場合もフィルム基材の少なくとも片面上に行われる。従ってハードコート層を片面上に有するフィルム基材の場合には塗布は、ハードコート層上に行うことができ、あるいはハードコート層と反射面上に行うこともできる。ハードコート層は、例えばシラン、アクリルなどの有機化合物および、それらの複合化合物からなる。硬化の形態としては熱硬化及び放射線硬化のいずれであってもよい。特に放射線硬化系のハードコート層が好ましく、中でも紫外線（UV）硬化系のハードコート層が好ましく用いられる。

ハードコート層の形成に用いられるUV硬化系組成物としては、例えば、ウレタンーアクリレート系、エポキシーアクリレート系、ポリエステルーアクリレート系のUV硬化性組成物を挙げることができる。またこれらハードコート層形成材料の中にはすべり性や硬さを出すために微粒子を添加することも可能である。ハードコート層を形成するには、フィルム基材の少なくとも片面上に組成物を塗布し、加熱、放射線（例えば紫外線）照射等により該組成物を硬化させればよい。

ハードコート層の厚みは、好ましくは0.5～10μm、さらに好ましくは1～5μmである。ハードコート層の厚みが下限未満であると十分なハードコート性が得られず、上限を超えるとブロッキングを起こしやすくなる場合がある。

本発明において、低屈折率層およびハードコート層を形成する際の塗布方法としては、任意の公知の方法が使用でき、例えばリップダイレクト法、コンマコーダ法、スリットリバース法、ダイコーダー法、グラビアロールコーダー法、ブレードコーダー法、スプレーコーダー法、エアナイフコート法、ディップコート法、バーコーダー法等が好ましく挙げられる。熱硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、それを含む塗液を基材に塗布し、加熱乾燥させて塗膜を形成させる。加熱条件としては80～160℃で10～120秒間、特に100～150℃で20～60秒間が好ましい。UV硬化性樹脂または電子線硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、一般的には予備乾燥を行った後、紫外線照射または電子線照射を行なう。

また、これらをフィルム基材に塗布する場合は、必要に応じて、密着性、塗工性を向上させるための予備処理として、フィルム表面にコロナ放電処理、プラズ

マ放電処理などの物理的表面処理を施すか、または、製膜中または製膜後に有機樹脂系や無機樹脂系の塗料を塗布して塗膜密着層を形成する化学的表面処理を施すことが好ましい。塗膜密着層を形成した場合は、その上に塗工される低屈折層との干渉条件・振幅条件を満たすために材料の屈折率及び膜厚を注意して選ぶことが推奨される。

本発明の製造方法は、上記の如く、フィルム基材に上記特定の塗液を塗布したのち、塗膜を乾燥させることにより実施される。これによって空隙を有する低屈折率層がフィルム基材上に形成される。乾燥時の温度や時間としては、熱硬化性樹脂をバインダーとして用いてハードコート層を形成する際の乾燥条件と同じ条件を採用することができる。

かくして、本発明によれば、前記の如く

フィルム基材および

フィルム基材の少なくとも片面上の空隙を有する低屈折率層からなり、上記低屈折率層は

(a) Si、Al、TiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、および

(b) バインダー樹脂からなり、そして

屈折率が1.10～1.29の範囲にある、

ことを特徴とする、反射防止フィルムが提供される。

上記の如く、本発明における低屈折率の発現は、塗膜形成時に溶剤の揮発を通じて塗膜内に空隙を形成させることによって実現されるものであり、その空隙率によって塗膜の平均屈折率が決まる。本発明における好ましい空隙率は15～80%であり、好ましくは25～70%、さらに好ましくは35%～65%である。

空隙率が下限よりも小さいと十分な低屈折率が得られず、空隙率が上限より高い場合は十分な塗膜強度が得られない可能性がある。

本発明における上記低屈折率層はフッ素原子を含有することが好ましい。フッ素原子を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子の表面を被覆

する有機ポリマーに含有されるのが好ましい。かかる有機ポリマーは、フッ素原子を有する单量体を含む单量体成分を重合して得られる重合体であることが好ましい。フッ素原子を含む单量体としては、例えばパーフルオロアルキル基を有する有機化合物、または構造の一部にパーフルオロ基を含有する金属アルコキシド、

5 もしくは構造の一部にパーフルオロアルキル基を持つ有機／無機複合体などがあげられる。パーフルオロアルキル基としては、例えばパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロテトラデシル基が好適である。このような单量体

10 は1種または2種以上を用いることができる。これらフッ素原子を含む基は低屈折率層に含有された被覆微粒子の被覆有機ポリマー中でも良いし、それら微粒子を固定する有機バインダー中に含有されていても良い。

また、上記低屈折率層は、珪素原子を含有することが好ましい。珪素を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子の表面を被覆する有機ポリマーに含有されるのが好ましい。その例としては珪素主鎖ポリマー、シランカップリング剤、およびシランカップリング剤の部分加水分解物または加水分解物の縮合によって得られた珪素酸化物ポリマーなどが挙げられる。

本発明の反射防止フィルムには、低屈折率層の表面上に保護層を設けることができる。具体的な保護層としては、例えばメチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を加水分解反応させた珪素化合物があげられる。なお、上記のアルコキシシラン化合物は、含有するアルコキシ基の数から1～4官能性のものがあるが、本発明での保護層では、3官能のアルコキシシランと4官能のアルコキシシランとを併用したものが好ましい。これは、3官能のアルコキシシランのみからなると、保護層に十分な塗膜強度を付与し難く、一方、4官能のアルコキシ

シランのみからなると、保護層は十分な硬さを示すが柔軟性が乏しくて、塗膜乾燥時にクラックが発生しやすくなるからである。3官能のアルコキシシランと4官能のアルコキシシランとの好ましい割合は、重量比で、3:100～30:100の範囲である。また、保護層を形成する際に、シリコーンオイルを存在させることは、保護層の防汚性を向上できることから好ましい。

上記保護層を形成する際の、加水分解や加水分解後の縮合反応を十分に進行させ、かつ十分な強度の塗膜を得るために通常触媒を用いる。このような触媒としては塗液が含有するアルコキシ化合物の加水分解縮合について記載した触媒と同じものを用いることができる。

上記保護層をコーティングする際の溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、プロピレンジコール等のアルコール類などが好適であり、中でも水と可溶であるアルコール類、ケトン類、エーテル類を用いることが好ましい。

上記保護層の厚みは、1～15nmの範囲にあることが好ましい。保護層の厚みが1nm未満だと、低屈折率層を保護する効果が十分に得られず、一方、15nmを越えると、得られた層が低屈折率層との組み合わせで光の干渉が起こり、反射防止特性が大きく損なわれる。より好ましい保護層の厚みは、5～13nm、特に好ましくは7～12nmの範囲である。

本発明の反射防止フィルムは、表示装置の表示面に貼り合わせて、表示装置の表示面で外光が反射するのを抑制し、表示内容の視認性を向上させるために使用できる。具体的な表示装置としては、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイなどの表示装置を挙げることができる。また、本発明の反射防止フィルムは、前述のような外光の反射防止に限らず、表示装置の表示面よりも内側に配置、すなわち表示装置内部の拡散板やプリズムシートに貼り合わせて、表示装置の内部から表示面に向けて放射される光の光線透過率を高めるため

にも使用できる。特に省電力化が要求され、バックライトの光を効率よく表示面から放出されることが要求される液晶表示装置において好適に使用できる。また、これらの使用に限らず、例えばショウウィンドウに貼り合わせて使用することもできる。

5

### 実施例

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の評価は以下のように行った。

#### （1）反射率

10 紫外・可視分光光度計（島津製作所（株）製、製品名UV-3101PC）を用い、波長550nmの光に対して、入射方向から5度の方向の絶対反射率を測定した。

#### （2）低屈折率層の厚みおよび屈折率

15 低屈折率層の膜厚および屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子（株）製、商品名「FE-3000」）によって、300～800nmの反射率を測定し、代表的な屈折率の波長分散の近似式として $n = k - \frac{C}{\lambda}$ の分散式を引用し、スペクトルの実測値とフィッティングさせることにより膜厚と屈折率を求めた。

#### （3）基材フィルムの屈折率

20 基材フィルムの屈折率はアッペの屈折計によって測定し、フィルムの製膜方向と製膜方向および厚み方向に直交する方向との屈折率を平均した値、すなわち面内方向における屈折率を用いた。

#### （4）フィルム基材とハードコートの厚さ

25 フィルム基材とハードコートの厚さは、打点式膜厚計で測定した。なお、フィルム基材とハードコート層が貼り合わされている場合は、まずその状態での厚みを測定し、ハードコート層を取り除いてフィルム基材の厚みを測定し、両者の差をハードコート層の厚みとして算出した。また、ハードコート層を形成する前のフィルム基材の厚みが測定できる場合は、その厚みをフィルム基材の厚みとし、ハードコート層を形成した後の厚みからフィルム基材の厚みを差し引いた値をハ

ードコート層の厚みとした。

(5) 空隙率

実施例および比較例に記載の方法で得られたフィルムの低屈折率層に、屈折率の異なる種々の25℃の液を滴下し、液の滴下箇所が最も透明に見える液の屈折率をアッベの屈折率計 (D線589nm) によって測定し、その屈折率を粒子とバインダー成分の平均屈折率n1とした。得られた低屈折率層の(空隙を含んだ状態での)屈折率をn2としたとき、空隙率y(%)は下記の式で表わすことができる。

$$y = \{(n_1 - n_2) / (n_1 - 1)\} \times 100$$

10

(6) 耐擦傷性

10円玉にスチールワール#0000番を均一に貼り付け、その上に加重50gをかけて10往復こすり、傷の付き方を目視にて観察した。判定としては

○・・・強い傷はつかない

15

○・・・傷がつかない

実施例1

四つ口フラスコ内でイオン交換水179gにクエン酸1gを溶解させた液に、ヘプタデカフルオロデシルジメトキシシラン10gをゆっくりと添加し、20全量投入後10分間の攪拌を行った。その溶液中に平均粒径60nmの中空シリカ粒IPA分散ゾル(固体分20%、触媒化成工業(株)製)100gを攪拌しながら少量ずつ混合し、全量投入後液温を60℃に保ち2時間攪拌を行うことで粒子の表面処理を行った。処理後、エバポレーターを用いて溶媒を除いた後、窒素雰囲気下120℃で2時間の乾燥を行い。表面処理中空シリカ粒子(S-1)を約20g得た。

次にこのフラスコにメタノール900g、エタノール300g、イオン交換水550g、2重量%の濃度のアンモニア水50gを加えて1時間攪拌した後、さらにテトラメトキシシラン162g、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシ

シラン 18 g を加え、白濁した液が透明になるまで 6 時間の攪拌を行って加水分解反応を進行させてコーティング前駆液 (A) を作成した。

t-ブチルメタクリレート 30 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 70 g、ブチルアクリレート 100 g を窒素雰囲気下 110 °C の温度に保った酢酸ブチル 200 g に滴下ロートを用いて混合した溶液に 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2 g を添加し、液を 2 時間加熱することで共重合を行いコーティング前駆液 (B) を得た。

次にコーティング前駆液 (A) 180 g に酢酸エチル 320 g、イソプロピルアルコール 160 g、レベリング剤としてシリコーンオイルを 0.1 g 添加した溶液を 3 時間攪拌し、その溶液にコーティング前駆液 (B) 20 g を滴下ロートを用いて徐々に混合し、全量滴下後 3 時間攪拌を行い、固体分濃度 20 % のコーティング主剤 (C) を得た。

コーティング主剤 (C) 5 g、メチルイソブチルケトン (以下、MIBK と称することがある。) 66.2 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して 10 分攪拌することで固体分濃度 1.5 % のコーティング液 (D) を調整した。

コーティング液 (D) をマイヤーバーによりフィルム基材の片面に塗工し、150 °C の温度下 1 分で乾燥・硬化反応させて低屈折率層を得た。その際、マイヤーバーの番手に、膜厚 110 nm になるように調整した。また、フィルム基材としては、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET と称することがある。) フィルム (帝人デュポンフィルム (株) 製、商品名 O3PF8W-100) を用いた。用いた PET フィルムの面内平均屈折率は 1.65 であった。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 実施例 2

実施例 1 と同様に作成したコーティング主剤 (C) 5 g と MIBK 49.9 g、イソシアネート系硬化剤 0.12 g を混合して 10 分攪拌することで固体分濃度 2.0 % のコーティング液 (E) を調整した。コーティング液 (E) をマイヤーバーにて塗工し、150 °C の温度下 1 分間で乾燥・硬化反応させて低屈折率層を得た。なお、マイヤーバーの番手にて塗膜厚みを 102 nm に調整し、反射防止

フィルムとしての最適化を行った。フィルム基材としてはポリエチレンチタレート（以下、PENと称することがある。）フィルム（帝人デュポンフィルム（株）製、商品名Q65-100）を用いた。用いたPENフィルムの面内平均屈折率は1.74であった。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

### 5 実施例3

フッ素化有機化合物によって修飾された中空シリカ粒子とシランカップリング剤とを主成分とする市販の低屈折率層形成用コーティング主剤（F）（日本触媒（株）製、商品名PX2-LR7）5gとMIBK66.2g、イソシアネート系硬化剤0.12gを混合して10分攪拌することで固形分濃度1.5%のコーティング液（G）を調整した。このコーティング液（G）を、コーティング液（D）の代わりに用いた以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

### 実施例4

フッ素化有機化合物によって修飾された中空シリカ粒子を含有し、シランカップリング剤を主成分とする低屈折率層形成用コーティング主剤（F）（日本触媒（株）製、商品名PX2-LR7）5gとMIBK49.9g、イソシアネート系硬化剤0.12gを混合して10分攪拌することで固形分濃度2.0%のコーティング液（H）を調整した。コーティング液（H）をコーティング液（E）の代わりに用い、かつ塗膜厚みを110nmに調整した以外は、実施例2と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

### 実施例5

PETフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製、商品名O3PF8W-100）上に紫外線硬化型ハードコート（大日精化（株）製、商品名：HC-8）をマイヤーバーにて塗工し、溶媒乾燥後に低圧UVランプにて紫外線を照射し、厚さ約5μmのハードコート層（HC）を形成した。得られたハードコートの屈折率は1.53であった。このハードコート層が形成された基材フィルムを用い、かつハードコート層の上に低屈折率層を形成した以外は、実施例3と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

## 実施例 6

基材フィルムとして、厚さ 80  $\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロース (TAC) フィルムを用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。なお、TAC フィルムの面内平均屈折率は 1.49 であった。得られた反射防止フィルムの特性を表 5 1 に示す。

## 実施例 7

MIBK の代わりに酢酸イソチブル (以下 IBAc と略すことがある) を用いた以外は実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 実施例 8

固形分濃度を変更した以外は実施例 7 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 実施例 9

MIBK の代わりにメチル-*n*-ブチルケトン (以下 MBK と略すことがある) を用いた以外は実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 実施例 10

固形分濃度を変更した以外は実施例 9 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 比較例 1

MIBK の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 比較例 2

MIBK の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

## 比較例 3

MIBK の代わりにメチルエチルケトン (以下、MEK と称することがある。) を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止

フィルムの特性を表 1 に示す。

比較例 4

MIBK の代わりに MEK を用いた以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

5 比較例 5

MIBK の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

比較例 6

MIBK の代わりにトルエンを用いた以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

比較例 7

MIBK の代わりに MEK を用いた以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

比較例 8

15 MIBK の代わりに MEK を用いた以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返した。得られた反射防止フィルムの特性を表 1 に示す。

表1

	コーティング主剤	希釗溶媒	固形分濃度(%)	フイルム基材	低屈折率層の屈折率
実施例 1	主剤 (C)	MI BK	1. 5	PET	1. 27
実施例 2	主剤 (C)	MI BK	2	PEN	1. 38
実施例 3	主剤 (F)	MI BK	1. 5	PET	1. 24
実施例 4	主剤 (F)	MI BK	2	PEN	1. 35
実施例 5	主剤 (F)	MI BK	1. 5	PET/HC	1. 25
実施例 6	主剤 (F)	MI BK	1. 5	TAC	1. 26
実施例 7	主剤 (F)	IBAC	1. 5	PET	1. 25
実施例 8	主剤 (F)	IBAC	1. 5	PET	1. 34
実施例 9	主剤 (F)	MBK	1. 5	PET	1. 27
実施例 10	主剤 (F)	MBK	1. 5	PET	1. 36
比較例 1	主剤 (C)	トルエン	1. 5	PET	1. 44
比較例 2	主剤 (C)	トルエン	2	PEN	1. 43
比較例 3	主剤 (C)	MEK	1. 5	PET	1. 41
比較例 4	主剤 (C)	MEK	2	PEN	1. 39
比較例 5	主剤 (F)	トルエン	1. 5	PET	1. 42
比較例 6	主剤 (F)	トルエン	2	PEN	1. 45
比較例 7	主剤 (F)	MEK	1. 5	PET	1. 43
比較例 8	主剤 (F)	MEK	2	PEN	1. 41

表1 つづき

	低屈折率層の空隙率 (%)	低屈折率層の膜厚 / nm	反射率 %	耐擦傷性
実施例 1	4.3	10.8	0.1	○
実施例 2	1.9	10.0	0.6	○
実施例 3	4.9	11.1	0.5	○
実施例 4	2.6	10.2	0.2	○
実施例 5	4.7	10.9	0.2	○
実施例 6	4.5	11.2	0.5	○
実施例 7	4.7	10.0	0.2	○
実施例 8	2.8	10.0	0.2	○
実施例 9	4.3	10.5	0.1	○
実施例 10	2.3	10.5	0.1	○
比較例 1	6	9.6	2.4	○
比較例 2	9	9.8	1.4	○
比較例 3	1.3	9.5	1.6	○
比較例 4	1.7	9.6	1.3	○
比較例 5	1.1	9.7	2.4	○
比較例 6	4	9.9	1.4	○
比較例 7	9	9.8	1.5	○
比較例 8	1.3	9.6	1.1	○

実施例におけるコーティング溶液はすなわち塗液特定の溶媒（MIBK）を用いて固形分濃度を調整して希釈した際に異なる屈折率が得られることがわかる。またその効果を利用して、基材フィルムもしくは低屈折率層の下に設けられる層の屈折率に合わせて形成する低屈折率層の屈折率を変化させることで高性能な反射防止特性を得ることができる。

本発明によれば、同一の塗液を特定の溶剤で固形分濃度を調整して希釈して塗工することで得られる低屈折率層の屈折率が調整できる。またそれを利用することで各種フィルム基材の屈折率に適合させた屈折率を得ることができるので高性能な反射防止フィルムを提供することが可能となる。このことは下地の屈折率に関わらず1種類のコーティング材料からの1層のコーティングのみで高性能反射防止フィルムの生産を可能とし、その生産性を従来の製法より飛躍的に向上させることができることを意味している。しかも、従来では達成し得なかつたような低い屈折率の低屈折率層を形成することも可能となり、その工業的価値はきわめて高い。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) Si、Al、Ti および Zr よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、  
(b) バインダー樹脂および  
(c) 沸点が 100 °C 以上であり且つ水と混和できる有機溶剤からなる塗液をフィルム基材の少なくとも片面上に塗布し、次いで塗膜を乾燥させて空隙を有する低屈折率層を形成せしめる、ことを特徴とする、フィルム基材と低屈折率層からなる反射防止フィルムの製造方法。
2. 上記塗液が下記式
$$(R^1O)_nMR^2_{m-n}$$
ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互に独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、Mは Al、Si、Ti または Zr であり、そして m は M の原子価に等しい数であり、n は 2 ~ m の数である、  
で表わされるアルコキシ化合物をさらに含有しそして上記有機溶剤 (c) が水と混和性である、請求項 1 に記載の方法。
- 20 3. 上記塗液がバインダー樹脂 (b) の架橋剤を含有しそして塗膜の乾燥時にバインダー樹脂 (b) を架橋せしめて硬化させる請求項 1 に記載の方法。
4. 有機溶剤が、ケトン系有機溶剤である請求項 1 記載の方法。
- 25 5. 低屈折率層が、フッ素原子と珪素原子とを含有する請求項 1 に記載の方法。
6. 被覆微粒子の平均粒径が、5 ~ 200 nm の範囲にある請求項 1 に記載の方法。

7. 無機微粒子の表面を被覆する有機ポリマーが、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマーおよびアクリル系ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種  
5 である請求項1に記載の方法。

8. 無機微粒子の表面を被覆する有機ポリマーが、少なくとも一つのアルコキシ基を持つポリシロキサン基を有する請求項1に記載の方法。

10 9. 有機溶剤の塗液中の割合が、塗液の重量を基準として、少なくとも70%以上であり且つ塗液中の固形分濃度が、0.5~10%の範囲にある請求項1に記載の方法。

10. フィルム基材の片面に、ハードコート層を形成し、ハードコート層が形成されたフィルム基材の少なくとも片面に低屈折率層を形成する請求項1に記載の方法。  
15

11. フィルム基材および  
フィルム基材の少なくとも片面上の空隙を有する低屈折率層  
20 からなり、上記低屈折率層は  
(a) Si、Al、TiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物から実質的になる無機微粒子およびその表面を被覆する有機ポリマーからなる被覆微粒子、および  
(b) バインダー樹脂からなり、そして  
25 屈折率が1.10~1.29の範囲にある、  
ことを特徴とする、反射防止フィルム。

12. 低屈折率層がフッ素原子と珪素原子とを含有する請求項11に記載の反

射防止フィルム。

13. フィルム基材が、ポリエチレンテレフタレートおよびトリアセチルセルロースからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる請求項11に記載の反射  
5 防止フィルム。

14. 低屈折率層の厚みが、10～150nmの範囲にある請求項11に記載の反射防止フィルム。

10 15. フィルム基材と低屈折率層の間またはフィルム基材の低屈折率層が形成  
されていない側に、さらにハードコート層が形成されている請求項11に記載の反射防止フィルム。

15 16. 表示装置の表示面に貼り合わせる請求項1記載の反射防止フィルムの用途。

17. 表示装置が液晶ディスプレイである請求項16記載の反射防止フィルムの用途。

20 18. 表示装置が有機ELディスプレイである請求項16記載の反射防止フィルムの用途。

19. 表示装置がプラズマディスプレイである請求項16記載の反射防止フィルムの用途。

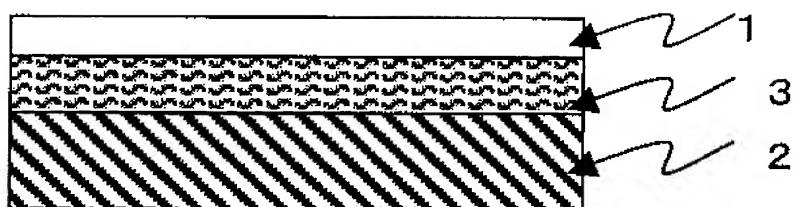
20. 表示装置の表示面よりも内側に配置する請求項1記載の反射防止フィルムの用途。

1 / 1

図 1



図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/11, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/11, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-266606 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 September, 2003 (24.09.03), Full text (Family: none)	1-20
Y	JP 2003-292805 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 June, 2005 (07.06.05)Date of mailing of the international search report  
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/004375

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.7 G02B1/11, C08J7/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.7 G02B1/11, C08J7/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-266606 A (住友化学工業株式会社) 2003.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2003-292805 A (株式会社日本触媒) 2003.10.15, 全文 (ファミリーなし)	1-20

「C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。」

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

07.06.2005

## 国際調査報告の発送日

21.06.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

山村 浩

2V

9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3271